

PCT/JP03/11045

29.08.03

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2002年 8月30日

出 願 番 号
Application Number: 特願2002-252882
[ST. 10/C]: [JP2002-252882]

出 願 人
Applicant(s): 旭有機材工業株式会社

REC'D 17 OCT 2003

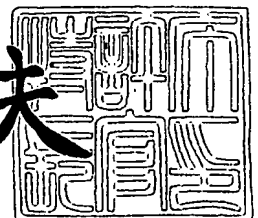
WIPO PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年10月 1日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特2003-3080546

【書類名】 特許願

【整理番号】 14-A-5

【提出日】 平成14年 8月30日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08G 8/00

【発明の名称】 オルソクレゾールノボラック樹脂の製造方法

【請求項の数】 2

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県丹羽郡扶桑町大字南山名字新津 2 6 番地の 4 旭
有機材工業株式会社 愛知工場内

 【氏名】 稲富 茂樹

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県丹羽郡扶桑町大字南山名字新津 2 6 番地の 4 旭
有機材工業株式会社 愛知工場内

 【氏名】 横山 源二

【特許出願人】

 【識別番号】 000117102

 【氏名又は名称】 旭有機材工業株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100096828

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 渡辺 敬介

 【電話番号】 03-3501-2138

【選任した代理人】

 【識別番号】 100059410

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 豊田 善雄

 【電話番号】 03-3501-2138

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 004938

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9807698

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 オルソクレゾールノボラック樹脂の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 オルソクレゾールとホルムアルデヒド類とを該オルソクレゾール 100 質量部に対して 25 質量部以上のリン酸類と、反応補助溶媒として、非反応性かつ水可溶性で沸点 80 度以上の含酸素有機溶媒の存在下に、不均一系反応させるに際し、あらかじめ系内の水分量を 15 質量%～40 質量%に調整することを特徴とするオルソクレゾールノボラック樹脂の製造方法。

【請求項 2】 前記反応補助溶媒が、多価アルコール、多価アルコールエーテル、多価アルコールエステル、1, 4-ジオキサンおよびジメチルスルホキシドの群から選ばれる少なくとも 1 種の有機溶媒であることを特徴とする請求項 1 に記載のオルソクレゾールノボラック樹脂の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、低分子量成分が少なく、かつ狭い分子量分布を有し、しかも熔融粘度が低いオルソクレゾール樹脂の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

集積回路基板やプリント配線板に搭載する半導体パッケージは、ハンダ付け接続時の急激な温度変化を受けてクラックを生じ易いことから、従来よりパッケージ材料中のシリカ系フィラー量を増やして線膨張率を低下させる方法が検討されてきた。当然、従来のエポキシ樹脂は、配合量が少なくなるため、必然的に熔融粘度が低く、しかも低分子量成分に起因した架橋障害（硬化時の架橋密度の低下）が生じにくいタイプへの転換を余儀なくされてきた。これに伴いエポキシ樹脂の代表的なベースレジンとして用いられてきたオルソクレゾールノボラック樹脂にもエポキシ化した際に同様の課題の克服が課せられている。

【0003】

しかしながら、オルソクレゾールノボラック樹脂は、低熔融粘度化の観点から

オルソクレゾールに対し、ホルムアルデヒドの配合量を少なくして製造すれば、エポキシ化後に 3 次元架橋性（網目構造の形成）を有しない低分子量成分（1 核体および 2 核体）の生成量が多くなるため、硬化時に架橋障害（架橋密度の低下）を招く虞がある。そのため、これらの低分子量成分を高減圧下に高温濃縮や薄膜蒸留で除去すれば樹脂の収率が低くなるという問題がある。逆にホルムアルデヒドの配合量を多くして製造すれば、低分子量成分はある程度低減できるが、高分子量成分の生成にともない分子量分布が広くなり溶融粘度が高くなるという問題がある。

【0004】

ところで、特公昭 60-34567 号公報には、フェノール類とホルムアルデヒドを反応する場合において、触媒としてリン酸類をフェノール類 1 モルに対して 0.01～0.05 モル添加して樹脂を合成後、ホウ酸をリン酸類の 1.5 倍量モル加えて中和するフェノール樹脂の製法が開示されている。しかしながら、この技術思想には、相分離状態下、オルソクレゾールとホルムアルデヒド類とを、低分子量成分および分子量分布に注目しつつ反応させることについては何ら開示もなく、示唆もされていない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、上記の事情に鑑み、低分子量成分が少なく、かつ狭い分子量分布を有し、しかも溶融粘度が低いオルソクレゾールノボラック樹脂を高収率で製造できる方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、鋭意研究を行なった結果、特定量のリン酸類、さらに特定の反応補助溶媒の共存下でオルソクレゾールとホルムアルデヒドとを相分離状態、即ち不均一系で反応させることにより、上記の課題が解決されることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】

すなわち、本発明は、オルソクレゾールとホルムアルデヒド類とを該オルソク

レゾール 100 質量部に対して 25 質量部以上のリン酸類と、反応補助溶媒として、非反応性かつ水可溶性で沸点 80 度以上の含酸素有機溶媒の存在下に、不均一系反応させるに際し、あらかじめ系内の水分量を 15 質量%～40 質量%に調整することを特徴とするオルソクレゾールノボラック樹脂の製造方法である。

【0008】

【発明の実施の形態】

本発明方法において、オルソクレゾールノボラック樹脂（以下、OCN樹脂という）の製造用原料として用いられるオルソクレゾール（oC）とホルムアルデヒド類（F）との配合比（F/oC）は、モル基準で、好ましくは 0.65～0.90 であり、より好ましくは 0.70～0.85 である。配合比が 0.65 未満では、生成した低分子量成分を所望量（15%未満）に低減するために多大なエネルギーを要する傾向にあり、また収率の低下をとまなうためコストアップを免れにくい傾向にある。逆に 0.90 を超えると、高分子量成分の生成が著しく、分子量分布が広がる傾向にある。なお、ここでいうホルムアルデヒド類とは、ホルムアルデヒドまたはホルムアルデヒド供給化合物を意味するものであり、具体的には、例えばホルムアルデヒド、ホルマリン、パラホルムアルデヒド、トリオキサンなどが挙げられる。

【0009】

リン酸類は、系内に相分離状態を形成し、かつ酸触媒として機能するものであるが、このような重要な役割を果たすリン酸類の具体例としては、例えばオルトリン酸、メタリン酸、ピロリン酸、三リン酸、四リン酸等のポリリン酸、無水リン酸およびこれらの混合物などが挙げられる。中でも、低コストで入手しやすいオルトリン酸水溶液、例えば 75 質量%もしくは 89 質量%リン酸水溶液が一般的に使用される。

【0010】

かかるリン酸類が、上記の役割を効果的に果すには、オルソクレゾール 100 質量部に対して 25 質量部以上の配合が必要であり、特に相分離効果（低分子量成分の低減および分子量分布の制御）を勘案すると、好ましくは 40～100 質量部であり、より好ましくは 50～100 質量部である。配合量が 25 質量部未

満では、低分子量成分の低減より高分子量成分の生成が促進されるため分子量分布が広くなり、好ましくない。なお、かかるリン酸類は反応初期の発熱に注意しつつ配合量に応じて一括投入してもよく、また分割投入してもよい。

【0011】

本発明方法においては、相分離反応（不均一系反応）促進の観点から、非反応性かつ水可溶性で沸点80℃以上の含酸素有機溶媒が反応補助溶媒として使用される。この反応補助溶媒は液状であることが望ましいが、反応温度で液化するものであれば固体であってもよい。反応補助溶媒の好適な例としては、下記に詳記する多価アルコール、多価アルコールエーテルおよび多価アルコールエステルのほか1, 4-ジオキサン、ジメチルスルホキシなどが挙げられる。これらの中でも、1, 4-ブタンジオール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、1, 4-ジオキサン、ジメチルスルホキシドなどが特に好ましい。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0012】

前記多価アルコールとしては、例えばプロパンジオール、ブタンジオール（特に1, 4-ブタンジオール）、ペンタンジオール、ヘキサジオール等のジオール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール等のグリコール、グリセリンなどが挙げられる。また、多価アルコールエーテルとしては、例えばエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノペンチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールエチルメチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル等のグリコールエーテルが挙げられる。また、多価アルコールエステルとしては、例えばエチレングリコールアセテート等のグリコールエステルが挙げられる。

【0013】

前記反応補助溶媒の配合量としては、オルソクレゾール100質量部に対して

5～200質量部の範囲が適当であるが、好ましくは10～200質量部であり、より好ましくは25～100質量部である。配合量が5質量部未満では反応促進効果が見られない傾向にあり、逆に200質量部を超えると容積効率面で生産性の低下は免れにくい傾向にある。

【0014】

オルソクレゾールとホルムアルデヒド類との反応に際し、本発明では相分離効果の観点から、反応を始める前にあらかじめ系内の水分量を15質量%～40質量%に調整しておく必要がある。また反応温度は、反応効率および相分離効果の観点から、一般的には70℃以上の温度で行なわれるが、好ましくは80℃以上、特に還流温度での反応が好適である。また、反応時間は、例えば反応温度、原料配合比、リン酸類配合量等により左右される低分子量成分の低減、高分子量成分の生成などを考慮しつつ決定されるが、一般的には1～30時間程度である。さらに、これら反応物の相分離反応には、攪拌混合による両相の微細化が反応温度と同様に反応効率を高める上で重要であり、低分子量成分の樹脂への転化が促進される。

【0015】

なお、反応終了後は、先ず非水溶性有機溶媒（例えばメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等）を加えてオルソクレゾールとホルムアルデヒド類との縮合物を溶解した後、静置して2層に分離させる。次に、分液して得られた下層からリン酸類と反応補助溶媒を回収し、上層は湯・水洗してリン酸類を除去した後減圧蒸留により非水溶性有機溶媒を回収してOCN樹脂を得る。

【0016】

得られたOCN樹脂は、ゲル濾過クロマトグラフ（以下、GPCという）の測定による低分子量成分の含有量は、硬化時の架橋障害の観点から一般的には15%以下、好ましくは10%以下、より好ましくは5%以下に調整し、かつ低溶融粘度化の観点から狭い分子量分布の幅、すなわちポリスチレン換算の重量平均分子量（ M_w ）と数平均分子量（ M_n ）との比（ M_w/M_n ）、いわゆる分散度が1.10～1.40の範囲にある分子量分布を有する。分散度は、樹脂の多分子性の観点から単分散に近づく1.10未満にすることは困難であり、逆に1.4

0を超えると樹脂の熔融粘度が高くなる傾向にある。また、数平均分子量は400～1000、好ましくは400～900の範囲にある。数平均分子量が400未満では低分子量成分が多いため除去が必要であり、逆に1000を超えると熔融粘度が著しく高くなる傾向にある。

【0017】

〔作用〕

本発明によって、従来製法より低分子量成分が少なく、狭い分子量分布を有するOCN樹脂が高収率で得られる理由は、必ずしも明確ではないが次のように推察される。相A（主にオルソクレゾール）と相B（主にリン酸類、ホルムアルデヒド類及び反応補助溶媒）との相分離反応において、相B中の反応補助溶媒の溶解作用により、相Aから相Bに移動した低分子量成分は、多量のリン酸類の触媒作用のもとホルムアルデヒドと速やかに反応すると共に、相B中に溶解できない程度に成長した縮合物は、ホルムアルデヒド類やリン酸類が少ない相Aに移動する。このため、低分子量成分は低減し、高分子量成分の生成は抑制される。その結果、低分子量成分が少なく、分子量分布が狭いOCN樹脂を高収率で得ることができる。

【0018】

【実施例】

次に本発明を実施例、比較例により具体的に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。なお、実施例等に記載の「%」はすべて「質量%」を意味する。

【0019】

また、得られた縮合物およびOCN樹脂の特性は次の試験法で測定した。

【0020】

（I）分散度（ M_w/M_n ）

分散度（ M_w/M_n ）は、分子量分布の幅を表す指標であり、東ソー株式会社製GPC（ゲル濾過クロマトグラフSC-8020、カラム（TSK gel）：G1000H_{XL}+G2000H_{XL}、検出器UV-8011（ λ ：254nm）、キャリアー：テトラヒドロフラン1ml/min、カラム温度：38℃）の測定

により、標準ポリスチレン換算の重量平均分子量 (M_w) および数平均分子量 (M_n) を求めて分散度 (M_w/M_n) を算出し、数値が小さく 1.00 に近いことは分子量分布が狭い樹脂であると評価した。

【0021】

(II) 低分子量成分の含有量 (%)

GPC 測定で得られた分子量分布を示すチャートにおいて、分子量分布の総面積に対する低分子量成分 (1 核体と 2 核体) の面積を百分率で表示する面積法で算出し、各核体成分の含有量とした。なお、1 核体成分欄に記載の N. D. は GPC 測定でピークが検出できないことを意味する。

【0022】

(III) 軟化点 (°C)

JIS-K-6910 (環球法) に準拠した株式会社メイテック製環球式自動軟化点測定装置 ASP-MGK2 を使用して測定した。

【0023】

(IV) 熔融粘度 ($Pa \cdot s / 150^\circ C$)

東亜工業株式会社製コーンプレート熔融粘度計 (CONE PLATE VISCOMETER MODEL CV-1) で測定した。

【0024】

<実施例 1>

温度計、攪拌装置、コンデンサーを備えた反応容器にオルソクレゾール (oC) 216 g、89%リン酸水溶液 130 g (53.6% / oC)、反応補助溶媒としてジエチレングリコール 108 g (50% / oC) を仕込み、攪拌混合しながら徐々に 70°C まで昇温して 37%ホルマリン (F) 130 g (F / oC = 0.80) を投入し、徐々に還流温度まで昇温後、同温度で 20 時間反応を行なった。冷却後、反応系から少量の縮合物を分析用試料として採取した。

【0025】

次いで、攪拌混合下にメチルイソブチルケトン (MIBK) を加えて縮合物を溶解した。得られた内容物は分液フラスコに移した後、静置して 2 層、すなわち上層 (MIBK 溶液) と下層 (リン酸、反応補助溶媒および水) に分離させた。

次いで、分液して得られたMIBK溶液は、洗浄水が中性を示すまで水洗した後、再び反応容器に戻し、減圧蒸留によりMIBKを留去してOCN樹脂234g（収率108%/oC）を得た。

【0026】

次に、得られた縮合物およびOCN樹脂については、前記試験法に基づき各特性を測定した。結果を表1に示す。

【0027】

<実施例2～6>

実施例1において、反応補助溶媒として用いたジエチレングリコールを表1に記載の各反応補助溶媒（エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル（メチルセロソルブ）、1,4-ブタンジオール、1,4-ジオキサン、ジメチルスルホキシド）に変更した以外は、実施例1に記載の要領に準じて縮合物とOCN樹脂を得た。なお、OCN樹脂の収率は、オルソクレゾール（oC）の仕込み量に対し、実施例2、3、4、6はそれぞれ108%、実施例5は109%であった。得られた縮合物およびOCN樹脂については、前記試験法に基づき各特性を測定した。結果を表1に示す。

【0028】

<比較例1>

実施例1において、反応補助溶媒（ジエチレングリコール）を使用せずに反応を行なった以外は、実施例1に記載の要領に準じて縮合物とOCN樹脂（収率108%/oC）を得た。なお、系内の水分は20.2%とした。得られた縮合物およびOCN樹脂については、前記試験法に基づき各特性を測定した。結果を表1に示す。

【0029】

<比較例2（従来例）>

温度計、攪拌装置、コンデンサーを備えた反応容器にオルソクレゾール216g、47%ホルマリン102g（F/oC=0.80）、蔞酸1.08g（0.5%/oC）を仕込み、攪拌混合下に徐々に還流温度まで昇温後、同温度で10.5時間反応を行なった。冷却後反応系から少量の縮合物を分析用試料として採

取した。次いで減圧蒸留を行なってOCN樹脂228g（収率106%/oC）を合成した。なお、系内の水分は17.0%とした。得られた縮合物およびOCN樹脂については、前記試験法に基づき各特性を測定した。結果を表1に示す。

【0030】

<比較例3（従来例）>

比較例2において、47%ホルマリンの配合量を115g（F/oC=0.90）に変更した以外は、比較例2に記載の要領に準じて縮合物とOCN樹脂（収率105%/oC）を得た。なお、系内の水分は18.4%、反応時間は15時間とした。得られた縮合物およびOCN樹脂については、前記試験法に基づき各特性を測定した。結果を表1に示す。

【0031】

<比較例4>

比較例1において、89%リン酸水溶液の配合量を11.0g（4.5%/oC）に変更した以外は、比較例1に記載の要領に準じて縮合物とOCN樹脂（収率105%/oC）を得た。なお、系内の水分は23.2%、反応時間は24時間とした。得られた縮合物およびOCN樹脂については、前記試験法に基づき各特性を測定した。結果を表1に示す。

【0032】

【表1】

原料	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
オルンゲゾール (oC)	216	216	216	216	216	216	216	216	216	216
37%ホルマリン (F)	130	130	130	130	130	130	130	0	0	130
47%ホルマリン (F)	0	0	0	0	0	0	0	102	115	0
(g)	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.90	0.80
(モル基準、F/oC)										
89%リン酸水溶液	130	130	130	130	130	130	130	0	0	11.0
触媒	0	0	0	0	0	0	0	1.08	1.08	0
(g)	53.6	53.6	53.6	53.6	53.6	53.6	53.6	0.5	0.5	4.5
(純分、%/oC)										
反応補助溶媒および配合量	ジエチレングリコール (50)	エチレングリコール (50)	メチルセロソルブ (50)	1,4-ブタンジオール (50)	1,4-ジオキサン (50)	ジメチルスルホキシド (50)	なし	なし	なし	なし
(%/oC)	16.4	16.4	16.4	16.4	16.4	16.4	20.2	17.0	18.4	23.2
系内の水分量 (%)	20	20	20	20	20	20	20	10.5	15	24
反応時間 (時間)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	7.2	5.4	1.0
低分子量成分	4.1	6.6	4.2	3.9	6.3	8.4	13.1	22.1	21.8	23.6
(%)										
分散度 (Mw/Mn)	1.24	1.23	1.24	1.21	1.22	1.33	1.30	1.82	1.71	1.39
低分子量分布	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1.3	N.D.	N.D.
(%)	4.4	5.3	4.8	5.2	6.0	7.9	10.7	17.6	11.4	21.0
数平均分子量 (Mn)	807	829	799	774	778	787	724	589	614	632
重量平均分子量 (Mw)	1014	996	1009	984	957	1049	958	878	886	869
分散度 (Mw/Mn)	1.26	1.20	1.26	1.25	1.23	1.32	1.32	1.49	1.44	1.37
溶解粘度 (Pa·s / 150°C)	0.442	0.261	0.478	0.435	0.336	0.373	0.242	0.125	0.649	0.066
軟化点 (°C)	98	93	96	94	90	91	86	78	97	76
収率 (%/oC)	108	108	108	108	109	108	108	106	105	105

【0033】

表1を参照すると、相分離反応を採用する本発明方法によれば、低分子量成分

が少なく、かつ分子量分布が狭く、しかも熔融粘度が低いOCN樹脂を高収率で製造できることが確認された（実施例と比較例3）。得られた樹脂の軟化点は80～100℃の範囲であった。なお、熔融粘度が低い比較例2は低分子量成分が多く実用に供し得ない。また、反応補助溶媒は、低分子量成分の樹脂への転換を促進する作用を有し、低分子量成分が少ない樹脂の高収率化に寄与する（比較例1と実施例）。さらに、得られたOCN樹脂は架橋障害をとまなう低分子量成分が極めて少ないことを考慮すると、硬化時の架橋反応の改善が期待される。

【0034】

【発明の効果】

以上説明したとおり、本発明は、リン酸類、反応補助溶媒との共存下での相分離反応を採用するため、従来製法より低分子量成分が少なく、かつ分子量分布が狭く、しかも熔融粘度が低いOCN樹脂を高収率で製造することができる。また、反応補助溶媒は、低分子量成分の樹脂への転換を促進する作用を有し、低分子量成分が少ない樹脂の高収率化に寄与する。また、得られたオルソクレゾール樹脂は、前記特質を有するため、特に半導体パッケージ分野でのニーズに適ったエポキシ樹脂用ベースレジンとして有用である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 低分子量成分が少なく、かつ狭い分子量分布を有し、しかも熔融粘度が低いオルソクレゾールノボラック樹脂を高収率で製造できる方法を提供する。

【解決手段】 オルソクレゾールとホルムアルデヒド類とを該オルソクレゾール 1 0 0 質量部に対して 2 5 質量部以上のリン酸類と、反応補助溶媒として、非反応性かつ水可溶性で沸点 8 0 度以上の含酸素有機溶媒の存在下に、不均一系反応させるに際し、あらかじめ系内の水分量を 1 5 質量%～4 0 質量%に調整するオルソクレゾールノボラック樹脂の製造方法。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 2 5 2 8 8 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 1 1 7 1 0 2]

1 . 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 1 日

[変更理由]

新規登録

住 所

宮崎県延岡市中の瀬町 2 丁目 5 9 5 5 番地

氏 名

旭有機材工業株式会社